

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 30 日 (30.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/058980 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 8/00, H01M 8/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018885

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 17 日 (17.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2003-420232  
2003 年 12 月 17 日 (17.12.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊野忠 (INO, Tadashi) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 近藤昌宏 (KONDO, Masahiro) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 井坂忠晴 (ISAKA,

Tadaharu) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

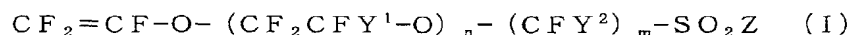
(54) Title: FLUOROPOLYMER, PROCESS FOR PRODUCING FLUOROPOLYMER, ELECTROLYTE FILM, OBJECT HAVING IMMOBILIZED ACTIVE SUBSTANCE, AND SOLID POLYMER ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

(54) 発明の名称: フルオロポリマー、フルオロポリマー製造方法、電解質膜、活性物質固定体及び固体高分子電解質型燃料電池

(57) Abstract: A process for producing a fluoropolymer which comprises heating a fluoropolymer precursor having an acid/acid salt group and having -CF<sub>2</sub>COOX at an end of the polymer chain to convert the -CF<sub>2</sub>COOX to -CF<sub>2</sub>H, characterized in that the fluoropolymer precursor is one obtained by polymerizing a perhalovinyl ether derivative represented by the following general formula (I): CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>CFY<sup>1</sup>-O)<sub>n</sub>-(CFY<sup>2</sup>)<sub>m</sub>-SO<sub>2</sub>Z (I) provided that when the -SO<sub>2</sub>Z in the general formula (I) is not the acid/acid salt group but a group capable of being converted to the acid/acid salt group, then the fluoropolymer precursor is one obtained by the polymerization and a subsequent treatment for converting the -SO<sub>2</sub>Z to the acid/acid salt group, and that the heating is a treatment in which the fluoropolymer precursor is heated to 120 to 400°C.

(57) 要約:

本発明は、酸・酸塩型基と、ポリマー鎖末端に-CF<sub>2</sub>COOXとを有するフルオロポリマー前駆体に加熱処理を行って上記-CF<sub>2</sub>COOXを-CF<sub>2</sub>Hに変換することによりフルオロポリマーを製造する方法であって、上記フルオロポリマー前駆体は、下記一般式 (I)



で表されるパーハロビニルエーテル誘導体を重合して得られたものであり、上記フルオロポリマー前駆体は、上記一般式 (I) における-SO<sub>2</sub>Zが上記酸・酸塩型基でなく前記酸・酸塩型基に変換し得る基であるとき、上記重合後に上記-SO<sub>2</sub>Zを上記酸・酸塩型基に変換する酸・酸塩型基変換処理を行ったものであり、上記加熱処理は、上記フルオロポリマー前駆体を120-400℃に加熱するものであることを特徴とするフルオロポリマー製造方法に関するものである。



WO 2005/058980 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

フルオロポリマー、フルオロポリマー製造方法、電解質膜、活性物質固定体及び固体高分子電解質型燃料電池

## 技術分野

[0001] 本発明は、フルオロポリマー、フルオロポリマー製造方法、電解質膜、活性物質固定体、膜・電極接合体及び固体高分子電解質型燃料電池に関する。

## 背景技術

[0002] フルオロポリマーの不安定末端基は、溶融成形時に発泡の原因となるほか、成形体の劣化を引き起こすことが知られている。

フルオロポリマーの不安定末端基としては、例えば、カルボキシル基が代表的であり、これを安定化する方法として、フッ素化剤によって $-\text{CF}_3$ に変換する方法が知られている(例えば、特許文献1参照。)。しかしながら、フッ素ガスを取り扱い、高価な耐腐蝕性装置を要し、コストが高いという問題があった。

[0003] カルボキシル基を安定化する方法としては、また、2質量%以下の水の存在下で脱炭酸反応させ、より安定な $-\text{CF}_2\text{H}$ を有するフルオロポリマーに変換する方法が知られている(例えば、特許文献2参照。)。しかしながら、この文献には、スルホン酸基等の特定の官能基を有するポリマーの吸湿性について記載も示唆もない。

特許文献1: 特公昭46-23245号公報

特許文献2: 特公昭37-3127号公報

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、上記現状に鑑み、安定性を向上したフルオロポリマー及び上記フルオロポリマーを得る簡便な方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、酸・酸塩型基と、ポリマー鎖末端に $-\text{CF}_2\text{H}$ とを有するフルオロポリマーであって、上記酸・酸塩型基は、スルホン酸基、 $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ 、リン酸基、 $-\text{PO}_3(\text{NR}^7\text{R}^8\text{R}^9\text{R}^{10})_2$  及び／又は $-\text{PO}_3\text{M}^2$  (式中、 $\text{R}^1$ は、 $_{1/L}$ 、 $_{2/L}$ )

H又は $M_{1/L}^6$ を表し、 $R^2$ は、H、 $M_{1/L}^7$ 、アルキル基又はスルホニル含有基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、同一若しくは異なって、H又は炭素数1〜4のアルキル基を表し、 $M^1$ 、 $M^2$ 、 $M^6$ 及び $M^7$ は、同一若しくは異なって、L価の金属を表す。上記L価の金属は、長期周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族又は13族に属する金属である。)であることを特徴とするフルオロポリマーである。

- [0006] 本発明は、酸・酸塩型基と、ポリマー鎖末端に $-\text{CF}_2\text{COOX}$  (Xは、H、 $\text{NR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ 又は $M_{1/L}^4$ を表す。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、同一若しくは異なって、H又は炭素数1〜4のアルキル基を表す。 $M^4$ は、L価の金属を表す。上記L価の金属は、上記と同じ。)とを有するフルオロポリマー前駆体に加熱処理を行って上記 $-\text{CF}_2\text{COOX}$  (Xは、上記と同じ。)を $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換することにより上記フルオロポリマーを製造するフルオロポリマー製造方法であって、上記フルオロポリマー前駆体は、下記一般式(I)
- $$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFY}^1-\text{O})_n-(\text{CFY}^2)_m-\text{SO}_2\text{Z} \quad (\text{I})$$
- (式中、 $\text{Y}^1$ は、F、Cl又はパーフルオロアルキル基を表す。 $n$ は、0〜3の整数を表し、 $n$ 個の $\text{Y}^1$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $\text{Y}^2$ は、F又はClを表す。 $m$ は、1〜5の整数を表し、 $m$ 個の $\text{Y}^2$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $\text{Z}$ は、F、Cl、Br、I、 $-\text{OM}_{1/L}^5$ 又は $-\text{ONR}^{15}\text{R}^{16}\text{R}^{17}\text{R}^{18}$ を表す。 $M^5$ は、L価の金属を表す。上記L価の金属は、上記と同じ。 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ は、同一若しくは異なって、H又は炭素数1〜4のアルキル基を表す。)で表されるパーハロビニルエーテル誘導体を重合して得られたものであり、上記フルオロポリマー前駆体は、上記一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ が上記酸・酸塩型基でなく上記酸・酸塩型基に変換し得る基であるとき、上記重合後に上記 $-\text{SO}_2\text{Z}$ を上記酸・酸塩型基に変換する酸・酸塩型基変換処理を行ったものであり、上記加熱処理は、上記フルオロポリマー前駆体を120〜400℃に加熱するものであることを特徴とするフルオロポリマー製造方法である。

- [0007] 本発明は、上記フルオロポリマーからなることを特徴とする電解質膜である。

本発明は、上記フルオロポリマーと活性物質とからなることを特徴とする活性物質固定体である。

本発明は、上記活性物質固定体を有することを特徴とする膜・電極接合体膜である。

本発明は、上記膜・電極接合体を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料

電池である。

本発明は、上記電解質膜を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池である。

以下に本発明を詳細に説明する。

[0008] 本発明のフルオロポリマーは、酸・酸塩型基と、ポリマー鎖末端に $-\text{CF}_2\text{H}$ とを有するものである。

上記「ポリマー鎖末端」とは、ポリマーの主鎖末端を意味する。

本発明のフルオロポリマーは、酸・酸塩型基と、主鎖末端に $-\text{CF}_2\text{H}$ とを有するものであれば足りるが、主鎖末端に加え側鎖末端にも $-\text{CF}_2\text{H}$ を有するものを排除するものではない。

上記フルオロポリマーは、ポリマー1kg中に含まれる $-\text{CF}_2\text{H}$ の含有量(mmol)をmmol/kgの単位で表したとき0.3〜22であることが好ましく、0.5〜18であることがより好ましい。

上記フルオロポリマーは、 $-\text{CF}_2\text{H}$ の含有量が上記範囲内にあれば、後述するフェントン試薬における安定性試験を行った場合、通常、フッ素イオン濃度が12ppm以下、好ましくは10ppm以下となる。

本明細書において、ポリマーの側鎖末端について述べる場合、「ポリマー側鎖末端」というが、単に、「ポリマー鎖末端」という場合、ポリマー主鎖末端を指すものとする。

本発明のフルオロポリマーは、パーフルオロポリマーであることが好ましい。

[0009] 上記酸・酸塩型基は、酸型基、及び、酸塩型基に分類することができる。

上記酸型基は、スルホン酸基、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^{19}$ 又はリン酸基である。

上記 $\text{R}^{19}$ は、H、アルキル基又はスルホニル含有基を表す。

上記アルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数1〜4のアルキル基等が挙げられる。上記アルキル基は、該アルキル基におけるHがF、Cl、Br及び／又はIにより置換されていてもよい。

上記スルホニル含有基は、スルホニル基を有する含フッ素アルキル基であり、例えば、末端に置換基を有していてもよい含フッ素アルキルスルホニル基等が挙げられ、上記含フッ素アルキルスルホニル基としては、例えば、 $-\text{SO}_2\text{R}_f^1\text{Z}^2(\text{R}_f^1$ は、含フッ素ア

ルキレン基を表し、 $Z^2$ は、有機基を表す。)等が挙げられる。上記有機基としては、例えば、 $-\text{SO}_2\text{F}$ が挙げられ、 $-\text{SO}_2(\text{NR}^{19}\text{SO}_2\text{R}_f^1\text{SO}_2)_k\text{NR}^{19}\text{SO}_2-$ ( $k$ は、1以上の整数を表し、 $\text{R}_f^1$ は、含フッ素アルキレン基を表す。)のように無限につながっていてもよく、また、例えば、 $-\text{SO}_2(\text{NR}^{19}\text{SO}_2\text{R}_f^1\text{SO}_2)_k\text{NR}^{19}\text{SO}_2\text{F}$ ( $k$ は、1以上、100以下の整数を表す。 $\text{R}^{19}$ 及び $\text{R}_f^1$ は、上記と同じ。)であってもよい。

[0010] 上記酸塩型基は、 $-\text{SO}_3\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/L}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NM}^6_{1/L}\text{R}^2$ 、 $-\text{PO}_3(\text{NR}^7\text{R}^8\text{R}^9\text{R}^{10})_2$ 及び／又は $-\text{PO}_3\text{M}^2_{2/L}$ である。

上記 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$ は、同一若しくは異なって、 $\text{H}$ 又は炭素数1〜4のアルキル基を表す。上記 $\text{R}^2$ は、 $\text{H}$ 、 $\text{M}^7_{1/L}$ 、アルキル基又はスルホニル含有基を表す。上記 $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$ 、 $\text{M}^6$ 及び $\text{M}^7$ は、同一若しくは異なって、 $\text{L}$ 価の金属を表す。上記 $\text{L}$ 価の金属は、長期周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族又は13族に属する金属である。

[0011] 上記酸・酸塩型基は、スルホン酸基、 $-\text{SO}_3\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 及び／又は $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/L}$ ( $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{M}^1$ は、上記と同じ。)であることが好ましい。

上記フルオロポリマーは、特に限定されないが、上記酸・酸塩型基を0.1ミリ当量/g以上、2.5ミリ当量/g以下有することが好ましく、0.5ミリ当量/g以上、2ミリ当量/g以下有することがより好ましい。

[0012] 上記フルオロポリマーは、フルオロポリマー前駆体に加熱処理を行うことにより得られたものであることが好ましい。上記フルオロポリマー前駆体は、上記酸・酸塩型基と、ポリマー鎖末端に $-\text{CF}_2\text{COOX}$ ( $\text{X}$ は、 $\text{H}$ 、 $\text{NR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ 又は $\text{M}^4_{1/L}$ を表す。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 及び $\text{R}^{14}$ は、同一若しくは異なって、 $\text{H}$ 又は炭素数1〜4のアルキル基を表す。 $\text{M}^4$ は、 $\text{L}$ 価の金属を表す。上記 $\text{L}$ 価の金属は、上記と同じ。)とを有するものである。上記加熱処理は、上記 $-\text{CF}_2\text{COOX}$ ( $\text{X}$ は、上記と同じ。)を $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換し得るものであれば特に限定されず、例えば、後述する方法が挙げられる。

[0013] 上記フルオロポリマー前駆体は、ポリマー鎖末端の $-\text{CF}_2\text{COOX}$ ( $\text{X}$ は上記と同じ。)含有量が、ポリマー1kg中に含まれる $-\text{CF}_2\text{COOX}$ の含有量(mmol)をmmol/kgの単位で表したとき0.3〜22であることが好適である。上記ポリマー鎖末端の $-\text{CF}_2\text{COOX}$ 含有量のより好ましい下限は0.5、更に好ましい下限は1であり、より好ましい

上限は18である。

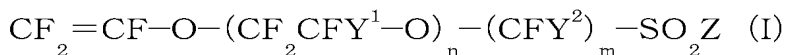
本発明のフルオロポリマーは、通常、上記加熱処理により $-\text{CF}_2\text{COOX}$ が $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換されたものである。上記変換率は、別途用意した $-\text{CF}_2\text{COOX}$ 末端の存在しないポリマーのIRスペクトルをゼロ基準とし、本発明のフルオロポリマー製造方法による加熱処理前後のピーク強度比を比較して得られ、加熱処理前の $-\text{CF}_2\text{COOX}$ 強度を $I_0$ 、加熱処理後の $-\text{CF}_2\text{COOX}$ 強度を $I$ として、

$$\text{変換率}(\%) = \{1 - (I/I_0)\} \times 100$$

で算出される値である。上記変換率は60%以上であることが好ましく、より好ましくは、80%以上、更に好ましくは、90%以上である。

上記変換率が60%以上であると、ポリマー1kg中に含まれる $-\text{CF}_2\text{H}$ の含有量(mmol)をmmol/kgの単位で表したとき0.18～13.2であるフルオロポリマーが得られる。加熱処理前のフルオロポリマー前駆体について、上記変換率が60%以上である場合、上記ポリマー鎖末端の $-\text{CF}_2\text{H}$ 含有量の好ましい下限は0.5、より好ましい下限は1であり、好ましい上限は18である。

[0014] 本発明におけるフルオロポリマー前駆体は、下記一般式(I)



(式中、 $\text{Y}^1$ は、F、Cl又はパーフルオロアルキル基を表す。 $n$ は、0～3の整数を表し、 $n$ 個の $\text{Y}^1$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $\text{Y}^2$ は、F又はClを表す。 $m$ は、1～5の整数を表し、 $m$ 個の $\text{Y}^2$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $\text{Z}$ は、F、Cl、Br、I、 $-\text{OM}^5_{1/L}$ 又は $-\text{ONR}^{15}\text{R}^{16}\text{R}^{17}\text{R}^{18}$ を表す。 $\text{M}^5$ は、L価の金属を表す。上記L価の金属は、上記と同じ。 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 及び $\text{R}^{18}$ は、同一若しくは異なって、H又は炭素数1～4のアルキル基を表す。)で表されるパーハロビニルエーテル誘導体を重合して得られたものであることが好ましい。

[0015] 上記フルオロポリマー前駆体は、上記一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ の $\text{Z}$ がF、Cl、Br若しくはIである場合、又は、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{22}\text{R}^{23}$ ( $\text{R}^{22}$ 及び $\text{R}^{23}$ は、同一若しくは異なって、アルキル基又はスルホニル含有基を表し、 $\text{M}^3$ は、上記L価の金属を表す。)を有するものである場合のように、上記酸・酸塩型基以外の基であって上記酸・酸塩型基に変換し得る基を有していたポリマーに対し、加水分解処理を行って酸塩型基を有する

ポリマーに変換したものであってもよい。上記フルオロポリマー前駆体は、また、上記酸・酸塩型基に該当する基(以下、「第1の基」)を有していたポリマーに対して加水分解処理及び／又は酸処理を行って上記第1の基とは異なる上記酸・酸塩型基に該当する基(以下、「第2の基」)を有するポリマーに変換したものであってもよい。上記第1の基から上記第2の基への変換としては、酸塩型基を構成するL価の金属の種類の変換、酸型基から酸塩型基への変換、酸塩型基から酸型基への変換等が挙げられる。

- [0016] 上記フルオロポリマー前駆体は、上記一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ が上記酸・酸塩型基でないとき、上記重合後に上記 $-\text{SO}_2\text{Z}$ を上記酸・酸塩型基に変換する酸・酸塩型基変換処理を行ったものである。

本明細書において、上記「一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ が上記酸・酸塩型基でない」とは、上記一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ が、この $-\text{SO}_2\text{Z}$ を有するフルオロポリマー前駆体に加熱処理を行って得られる本発明のフルオロポリマーが有する酸・酸塩型基の種類とは異なることを意味する。上記加熱処理は酸・酸塩型基を変化させないので、上記一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ が、フルオロポリマーが有していることを目的とする酸・酸塩型基でないときは、上記加熱処理に先立って、上述のパーハロビニルエーテル誘導体の重合後に、この $-\text{SO}_2\text{Z}$ を上記目的とする酸・酸塩型基に変換する必要がある。

- [0017] 上記酸・酸塩型基変換処理としては、上記一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ を上記目的とする酸・酸塩型基に変換し得るものであれば特に限定されない。上記酸・酸塩型基変換処理としては、例えば、上記一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ のZがF、Cl、Br又はIである場合に上記 $-\text{SO}_2\text{Z}$ を酸塩型基に変換するための加水分解処理等が挙げられる。上記酸・酸塩型基変換処理としては、また、上記一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ のZが $-\text{OM}^{5}_{1/L}$ 又は $-\text{ONR}^{15}\text{R}^{16}\text{R}^{17}\text{R}^{18}$ ( $\text{M}^5$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 及び $\text{R}^{18}$ は、上記と同じ。以下、本段落において同じ。)である場合に、上記 $\text{M}^{5}_{1/L}$ 又は $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}\text{R}^{17}\text{R}^{18}$ を、 $\text{M}^{5}_{1/L}$ 又は $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}\text{R}^{17}\text{R}^{18}$ に該当する他の種類のものに交換する処理であってよいし、上記一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ のZが $-\text{OM}^{5}_{1/L}$ 又は $-\text{ONR}^{15}\text{R}^{16}\text{R}^{17}\text{R}^{18}$ である場合に上記 $-\text{SO}_2\text{Z}$ を $-\text{SO}_3\text{H}$ に交換する酸処理であってよい。

また、上記一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ は、 $\text{NHR}^1\text{R}^2$  ( $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、上記したものと同じ。)と反応させること等により、 $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ に変換することができる。

[0018] 本発明のフルオロポリマー製造方法は、酸・酸塩型基と、ポリマー鎖末端に $-\text{CF}_2\text{COOX}$  ( $\text{X}$ は、 $\text{H}$ 、 $\text{NR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ 又は $\text{M}^4_{1/L}$ を表す。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 及び $\text{R}^{14}$ は、同一若しくは異なって、 $\text{H}$ 又は炭素数1〜4のアルキル基を表す。 $\text{M}^4$ は、 $\text{L}$ 価の金属を表す。上記 $\text{L}$ 価の金属は、上記と同じ。)とを有するフルオロポリマー前駆体に加熱処理を行って上記 $-\text{CF}_2\text{COOX}$  ( $\text{X}$ は、上記と同じ。)を $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換する(以下、「末端基変換」ということがある。)ことによりフルオロポリマーを製造する方法である。

[0019] 上記 $-\text{CF}_2\text{H}$ は、 $-\text{CF}_2\text{COOX}$  ( $\text{X}$ は、上記と同じ。)よりも極めて安定な基であり、得られるフルオロポリマーの通常の使用において、例えば高温での加熱等を行う用途であっても、安定である。

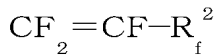
本発明のフルオロポリマー製造方法は、加熱処理によりポリマー鎖末端の安定化を行うものであるので、従来のポリマー鎖末端のフッ素化処理において必要であったフッ素化設備が不要であり、フッ素化処理において起こり得る副反応がない点で優れるものである。本明細書において、上記「フッ素化処理」は、 $-\text{COOX}$ 等の熱的に不安定な基をフッ素化するために系外からフッ素源を供給することにより行う処理である。

[0020] 本発明のフルオロポリマー製造方法において、上記フルオロポリマー前駆体は、上述の一般式(I)のパーハロビニルエーテル誘導体を重合して得られたものである。上記一般式(I)における $\text{Y}^2$ は、 $\text{F}$ であり、 $n$ は、0又は1であり、 $m$ は、2又は3であることが好ましく、 $n$ が0であり、 $m$ が2であることがより好ましい。

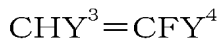
[0021] 上記フルオロポリマー前駆体は、上記パーハロビニルエーテル誘導体、及び、上記パーハロビニルエーテル誘導体と共重合可能なモノマーを重合して得られる2元以上の共重合体であることが好ましい。

[0022] 上記パーハロビニルエーテル誘導体と共重合可能なモノマーとしては、例えば、エチレン性フルオロモノマーが挙げられる。上記エチレン性フルオロモノマーは、ビニル基を有し、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子により置換されているものであれば特に限定されないが、上記パーハロビニルエーテル誘導体とは異なるものである。

[0023] 上記エチレン性フルオロモノマーとしては、例えば、下記一般式



(式中、 $\text{R}_f^2$ は、フッ素原子、塩素原子、 $-\text{R}_f^3$ 又は $-\text{OR}_f^3$ を表し、 $\text{R}_f^3$ は、炭素数1〜9のエーテル酸素を有していてもよい直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。)で表されるハロエチレン性モノマー、下記一般式



(式中、 $\text{Y}^3$ は、H又はフッ素原子を表し、 $\text{Y}^4$ は、H、フッ素原子、塩素原子、 $\text{R}_f^4$ 又は $-\text{OR}_f^4$ を表す。 $\text{R}_f^4$ は、炭素数1〜9のエーテル酸素を有していてもよい直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。)で表される水素含有フルオロエチレン性単量体等が挙げられる。

[0024] 上記エチレン性フルオロモノマーは、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、及び／又は、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f^5$ (式中、 $\text{R}_f^5$ は、炭素数1〜9のフルオロアルキル基又は炭素数1〜9のフルオロポリエーテル基を表す。)で表されるフルオロビニルエーテルであることが好ましい。上記フルオロビニルエーテルは、 $\text{R}_f^5$ の炭素数が1〜3のパーフルオロアルキル基であるものが好ましい。

[0025] 上記エチレン性フルオロモノマーは、パーハロエチレン性単量体、特にパーフルオロエチレン性単量体であることが好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ であることがより好ましい。上記エチレン性フルオロモノマーとしては、1種又は2種以上を用いることができる。

[0026] 上記フルオロポリマー前駆体は、上記エチレン性フルオロモノマー以外にも、更に、上記フルオロポリマーに種々の機能を付与するために、フルオロポリマーとしての基本的な性能を損なわない範囲で、その他の共重合可能な単量体を重合して得られたものであってもよい。上記その他の共重合可能なモノマーとしては特に限定されず、例えば、重合速度の制御、ポリマー組成の制御、弾性率等の機械的物性の制御、架橋サイトの導入等の目的に応じて共重合可能なモノマーのなかから適宜選択され、パーフルオロジビニルエーテル等の不飽和結合を2つ以上有するモノマー、シアノ基を含有するモノマー等が挙げられる。

[0027] 上記フルオロポリマー前駆体は、パーハロビニルエーテル誘導体単位の含有率が、

5ー40モル％であることが好ましい。5モル％未満であると、得られるフルオロポリマーの電解質としての性能が低下する場合があります、40モル％を超えると、得られるフルオロポリマーの膜状成形物の機械的強度が不十分になる場合がある。より好ましい下限は、8モル％であり、より好ましい上限は、35モル％である。本発明のフルオロポリマーにおいて、フルオロポリマー粒子表面のスルホン酸基の濃度がフルオロポリマー粒子内部よりも大きい場合は、フルオロポリマー粒子表面におけるパーハロビニルエーテル誘導体単位の含有率が上記範囲内にある必要がある。

[0028] 本明細書において、上記「パーハロビニルエーテル誘導体単位」とは、上記フルオロポリマー前駆体の分子構造上の一部分であって、パーハロビニルエーテル誘導体由来する部分を意味する。本明細書において、上記「パーハロビニルエーテル誘導体単位の含有率」は、フルオロポリマー前駆体の分子における全単量体単位が由来する単量体のモル数に占める、パーハロビニルエーテル誘導体単位が由来するパーハロビニルエーテル誘導体のモル数の割合である。上記「全単量体単位」は、上記フルオロポリマー前駆体の分子構造上、単量体に由来する部分の全てである。上記「全単量体単位が由来する単量体」は、従って、上記フルオロポリマー前駆体をなすこととなった単量体全量である。上記パーハロビニルエーテル誘導体単位の含有率は、赤外吸収スペクトル分析[IR]、又は、300℃における溶融NMRを用いて得られる値である。

[0029] 上記フルオロポリマー前駆体の重合には、例えば、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合等の従来公知の重合方法を採用することができるが、なかでも、乳化重合又は溶液重合が好ましく用いられる。上記フルオロポリマー前駆体は、乳化重合又は溶液重合により得たものである場合、通常、ポリマー鎖末端に $-\text{CF}_2\text{COOX}$  (Xは、上記と同じ。)を有しているものであるので、本発明のフルオロポリマー製造方法を好適に適用することができる。

[0030] 上記フルオロポリマー前駆体は、粉末、ディスパージョン、溶液又は膜状成形物の何れを構成するものであってもよい。

本発明のフルオロポリマー製造方法は、好ましくは上記粉末、ディスパージョン、溶液又は膜状成形物を構成するフルオロポリマー前駆体に加熱処理を行って、上述の一

$\text{CF}_2\text{COOX}$  (Xは、上記と同じ。)を $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換するものであるが、通常、この加熱処理により上述の酸・酸塩型基を変化させることはなく、また、上記粉末、ディスパージョン、溶液又は膜状成形物の形態を変化させることもない。

- [0031] 上記フルオロポリマー前駆体からなる粉末は、上述のパーハロビニルエーテル誘導体を重合することにより得られるポリマーからなる粉末であってよく、このポリマーが一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ のZがF、Cl、Br又はIである場合のように上記酸・酸塩型基以外の基であって上記酸・酸塩型基に変換し得る基を有していたポリマーである場合、後述の加水分解処理を施すことにより $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/L}$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$  ( $\text{M}^1$ 、L、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、上記と同じ。)等の上記酸・酸塩型基に変換してフルオロポリマー前駆体としたものである。上記粉末としては、上記パーハロビニルエーテル誘導体の重合が乳化重合である場合、例えば、重合あがりの液体から適宜凝析操作、精製操作を経て得られたもの等が挙げられ、溶液重合である場合、例えば、常法により反応媒体として用いた溶媒を除去し適宜精製操作を行って得られたもの等が挙げられる。
- [0032] 上記フルオロポリマー前駆体からなるディスパージョンは、上述のパーハロビニルエーテル誘導体を重合することにより得られるポリマーの乳化重合液、又は、上述の粉末を適当な分散媒に分散し得られたものであってよく、ポリマーが一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ のZがF、Cl、Br又はIである場合のように上記酸・酸塩型基以外の基であって上記酸・酸塩型基に変換し得る基を有していたポリマーである場合、後述の加水分解処理を施すことにより $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/L}$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$  ( $\text{M}^1$ 、L、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、上記と同じ。)等の上記酸・酸塩型基に変換してフルオロポリマー前駆体としたものである。
- [0033] 上記フルオロポリマー前駆体からなる溶液は、上述の粉末を特表2001-504872号公報、米国特許4433082号明細書等の開示された方法により適切な液状媒体に溶解し得られたものである。上記液状媒体としては、例えば、水／イソプロピルアルコール混合溶剤等が挙げられ、上記溶液は、この混合溶剤中では230〜250℃に加熱することにより得られる。
- 上記溶液は、低濃度化するにつれ還元粘度が上昇するのに対し、ディスパージョン

は、還元粘度不変である点で区別される。

上記溶液は、アスペクト比が5程度のフルオロポリマー前駆体のロッド状微細樹脂粒子を含むものであるのに対し、上記ディスパージョンに含まれるフルオロポリマー前駆体の粒子は、平均粒子径が数10nmの球状粒子を含むものである点でも区別される。

[0034] 上記フルオロポリマー前駆体からなる膜状成形物は、上述の粉末を用いて溶融製膜することにより若しくは例えば特開昭58-37031号公報記載の方法等を用いて加圧成形することにより製膜化したもの、又は、上述のディスパージョン若しくは溶液を用いてキャスト製膜等により製膜化したものであってよい。上記膜状成形物は、一般式(I)における $-\text{SO}_2\text{Z}$ のZがF、Cl、Br又はIである場合のように上記酸・酸塩型基以外の基であって上記酸・酸塩型基に変換し得る基を有していたポリマーからなる粉末を用いて溶融製膜したものである場合、後述の加水分解処理を施し、所望により、次いで酸処理することにより $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/L}$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$  ( $\text{M}^1$ 、L、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、上記と同じ。)等の上記酸・酸塩型基に変換してフルオロポリマー前駆体としたものからなるものである。

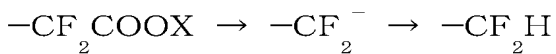
[0035] 上記フルオロポリマー前駆体は、加水分解処理、酸処理を経た後、更に、低分子物質を除去する処理(以下、「低分子物質除去処理」ということがある。)を行うことにより得られたものであってもよい。上記低分子物質としては、例えば、上記乳化重合で残存するモノマー、重合開始剤残基、不要な低分子量の重合体、又は、フルオロポリマー前駆体を加水分解処理することにより生じたもの等が挙げられ、乳化重合に用いた乳化剤残基等が存在する場合、これらも除去することができる。

[0036] 上記低分子物質除去処理としては特に限定されず、例えば、遠心分離法、電気泳動法、限外濾過法等が挙げられるが、限外濾過法を用いるものであることが好ましい。上記限外濾過法は、限外濾過膜を有する限外濾過装置を用いて低分子物質を除去する方法であれば特に限定されず、例えば、遠心式限外濾過法、循環式限外濾過法等が挙げられる。上記限外濾過膜を有する限外濾過装置としては、市販のものを好適に使用することができ、研究用としては、例えばCentriprep(商品名、アミコン社製)、ミリタン(商品名、ミリポア社製)、ペリコン(商品名、ミリポア社製)等が挙げられる。

。上記限外濾過工程により、得られたフルオロポリマー前駆体の濃縮も行うことができる。

上記低分子物質除去処理は、上記加水分解処理の後に行ってもよいし、上記加水分解処理ののち更に酸処理を行う場合、上記酸処理の前に行ってもよい。

- [0037] 上記加熱処理による $-\text{CF}_2\text{COOX}$  (Xは、上記と同じ。)から $-\text{CF}_2\text{H}$ への変換は、下記反応式により行われるものと考えられる。



上記反応式において、 $-\text{CF}_2^-$  に付加するプロトン $[\text{H}^+]$ の供給源としては特に限定されないが、通常、フルオロポリマー前駆体周囲の環境に存在する $\text{H}_2\text{O}$ である。従って、上記加熱処理は、通常、 $\text{H}_2\text{O}$ の存在下に行う。本明細書において、上記加熱処理に通常存在させる「 $\text{H}_2\text{O}$ 」は、分子レベルの $\text{H}_2\text{O}$ を意味する。上記「 $\text{H}_2\text{O}$ 」は、当然のことながら、目視にて存在を認識し得るという意味で巨視的な「水」を構成するものであるが、少なくとも分子レベルで存在するものであれば必ずしも上記巨視的な「水」である必要はない。本明細書において、上記巨視的な「水」を、単に「水」又は「水分」ということがある。

- [0038] 上記加熱処理に通常存在させる $\text{H}_2\text{O}$ は、上記フルオロポリマー前駆体がディスパージョンとして水性分散液を構成するものである場合、この水性分散液中の水性分散媒から供給することができる。上記 $\text{H}_2\text{O}$ は、上記フルオロポリマー前駆体が粉末又は膜を構成するものである場合、フルオロポリマー前駆体が有する酸・酸塩型基が吸湿した水分だけによっても供給することができるので、系外から水を添加する必要がない。

上記フルオロポリマー前駆体がディスパージョン又は溶液を構成するものである場合、酸・酸塩型基加熱を水の沸点以上の温度で行う必要があるので、通常、オートクレーブに封じて加圧下に行うことが好ましい。

上記加熱処理に要する時間は、フルオロポリマー前駆体が有する酸・酸塩型基の種類、フルオロポリマー前駆体が粉末、ディスパージョン、溶液又は膜状成形物の何れであるか、フルオロポリマー前駆体との溶媒の親和性、加熱処理を行う温度等に応じて適宜選択することができる。

上記フルオロポリマー前駆体は、膜状成形物を構成するものであることが好ましい。  
上記フルオロポリマー前駆体が膜状成形物を構成するものであると、膜状で用いる用途の場合、上記加熱処理後に上記膜状成形物を直接使用することができる。

[0039] 上記加熱処理は、 $-\text{CF}_2\text{COOX}$  (Xは、上記と同じ。)を $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換し得るものであるが、本発明のフルオロポリマー製造方法において、上記フルオロポリマー前駆体を $120\sim 400^\circ\text{C}$ に加熱するものが好ましい。 $120^\circ\text{C}$ 未満であると、脱炭酸反応が進行しにくい場合があり、 $400^\circ\text{C}$ を超えると、ポリマー主鎖自体が分解する場合がある。上記加熱処理の温度の好ましい上限は、 $350^\circ\text{C}$ 、より好ましい上限は、 $300^\circ\text{C}$ である。

上記加熱処理は、上記フルオロポリマー前駆体を水、又は、水と親和性がある有機溶媒の存在下に $120\sim 250^\circ\text{C}$ に加熱することによっても行うことができるが、より好ましくは $120\sim 220^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $120\sim 200^\circ\text{C}$ に加熱することによっても行うことができる。本明細書において、上記加熱処理に存在させる「水」は、上述のように、分子レベルの $\text{H}_2\text{O}$ ではなく、巨視的な水であり、例えば上述の酸・酸塩型基が吸湿した水分を含むものである。

水と親和性がある有機溶媒の存在下では、脱炭酸温度を低下することができる。特に、フルオロポリマー前駆体が膜状成形物を構成する場合、高温において変形することがあるので、リン酸エステル等の高沸点有機溶媒を共存させ、処理温度を下げず法安定性を保つことが好ましい。

水と親和性がある有機溶媒の存在下では、脱炭酸反応は十分に速く進行するので、仮に有機溶媒の沸点以上の温度で加熱処理を行った場合であっても、有機溶媒が揮発する前に末端基変換を行うことができる。

[0040] なお、側鎖末端基として $-\text{SO}_2\text{F}$ を有するフルオロポリマーを $200^\circ\text{C}$ 以上に加熱することによりポリマー鎖末端のカルボキシル基を安定化する従来の方法では、上記酸・酸塩型基の存在により水添加が不要となることについて知られていなかった。

[0041] 上記水と親和性がある有機溶媒は、極性溶媒であることが好ましく、沸点が $100^\circ\text{C}$ を超え、 $300^\circ\text{C}$ 以下であることがより好ましい。上記水と親和性がある有機溶媒としては、極性を有し、沸点が $100^\circ\text{C}$ を超え、 $300^\circ\text{C}$ 以下であるものであれば特に限定されず

、リン酸エステル、環状アミド又は環状アミド誘導体、イミダゾリジン又はイミダゾリジン誘導体、エチレンオキシドオリゴマーのモノヒドロキシエーテル、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素等を例示することができ、これらのなかから1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

- [0042] 上記リン酸エステルとしては特に限定されず、例えば、リン酸と炭素数1〜5のアルコールとのリン酸トリエステル等が挙げられ、上記リン酸トリエステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等が挙げられる。

上記環状アミド又は環状アミド誘導体としては特に限定されず、例えば、水素原子が炭素数1〜5のアルキル基に置換されていてもよいピロリドンが挙げられ、このようなピロリドンとしては、2-メチルピロリドン等が挙げられる。

上記イミダゾリジン又はイミダゾリジン誘導体としては特に限定されず、例えば、水素原子が炭素数1〜5のアルキル基に置換されていてもよいイミダゾリジンが挙げられ、このようなイミダゾリジンとしては、3, 4-ジメチルイミダゾリジン等が挙げられる。

- [0043] 上記エチレンオキシドオリゴマーのモノヒドロキシエーテルとしては特に限定されないが、エチレンオキシド2〜10個の付加体と、炭素数1〜10のアルキル基1個とがエーテル結合してなる分子が好ましい。上記エチレンオキシドの付加数は、上記エチレンオキシドオリゴマーのモノヒドロキシエーテル分子の集合体としての平均値である。

上記エチレンオキシドオリゴマーのモノヒドロキシエーテルとしては、例えば、ジエチレングリコールのモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールのモノアルキルエーテルが挙げられ、このようなものとしては、ジエチレングリコールのモノメチルエーテル、トリエチレングリコールのモノメチルエーテル等が挙げられる。

- [0044] 上述の本発明のフルオロポリマーからなる膜状成形物、好ましくは電解質膜もまた、本発明の一つである。

上記電解質膜は、膜厚を、例えば1〜200  $\mu\text{m}$ にすることができる。

本発明の活性物質固定体は、上記フルオロポリマーと活性物質とからなるものである。

上記活性物質としては、上記活性物質固定体において活性を有し得るものであれば特に限定されず、本発明の活性物質固定体の目的に応じて適宜選択されるが、例え

ば、触媒を好適に用いることができる場合がある。

- [0045] 上記触媒としては、電極触媒として通常使用されるものであれば特に限定されず、例えば、白金、ルテニウム等を含有する金属；通常1種類以上の金属からなる中心金属をもつ有機金属錯体であって、その中心金属の少なくとも1つが白金又はルテニウムである有機金属錯体等が挙げられる。上記白金、ルテニウム等を含有する金属としては、ルテニウムを含有する金属、例えば、ルテニウム単体等であってもよいが、白金を含有する金属であることが好ましく、上記白金を含有する金属としては特に限定されず、例えば、白金の単体（白金黒）；白金-ルテニウム合金等が挙げられる。上記触媒は、通常、シリカ、アルミナ、カーボン等の担体上に担持させて用いる。

- [0046] 本発明の膜・電極接合体[membrane electrode assembly; MEA]は、上記活性物質固定体を有するものである。上記膜・電極接合体は、活性物質固定体の性質を妨げない範囲であれば、上記活性物質固定体以外のその他の物質を含むものであってもよい。

- [0047] 本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、上記膜・電極接合体を有するものである。上記固体高分子電解質型燃料電池は、上記膜・電極接合体を有するものであれば特に限定されない。

本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、上記電解質膜を有するものである。上記固体高分子電解質型燃料電池は、上記電解質膜を有するものであれば特に限定されず、通常、固体高分子電解質型燃料電池を構成する電極等の構成成分を含むものであってもよい。

- [0048] 上述した活性物質固定体、電解質膜又は固体高分子電解質型燃料電池は、何れも、酸・酸塩型基を有するフルオロポリマーを用いてなるものであるが、酸型基を有するフルオロポリマーを用いて得たものであることが好ましい。

### 発明の効果

- [0049] 本発明のフルオロポリマー製造方法は、上述の構成よりなるので、簡便な方法により、安定性が良く耐久性を向上したフルオロポリマーを得ることができる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0050] 以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定

されるものではない。

[0051] なお、本実施例では、以下の方法を従い各種測定を行った。

1. IRによる官能基定量

ポリマーサンプルを270°C、10MPaにおいて20分間ヒートプレスして厚さ150〜200  $\mu\text{m}$ の膜を作成し、FT-IR分光器を用いてスペクトル測定した。

2. フェントン試薬による安定性試験

ポリマーサンプルを270°C、10MPaにおいて20分間ヒートプレスした後、ポリマー側鎖の末端基をスルホン酸基に変換し安定性試験用膜とした。

テトラフルオロエチレン／パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体製のボトルに、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1mgを30%過酸化水素水溶液20mlに溶解させて入れ、安定性試験用膜3gを浸漬し、85°Cで20時間保持した。その後、室温まで冷却して安定性試験用膜を取り出し、フッ素イオンメーターを用いて液相のフッ素イオン濃度を測定した。

[0052] 実施例1

(1) 容積3000mlのステンレス製攪拌式オートクレーブに、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ の10%水溶液300gと純水1170gを仕込み、十分に真空、窒素置換を行った。オートクレーブを十分に真空にした後、テトラフルオロエチレン[TFE]ガスをゲージ圧力で0.2MPaまで導入し、50°Cまで昇温した。その後、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を100g注入し、TFEガスを導入してゲージ圧力で0.7MPaまで昇圧した。引き続き0.5gの過硫酸アンモニウム[APS]を60gの純水に溶解した水溶液を注入して重合を開始させた。

重合により消費されたTFEを補給するため、連続的にTFEを供給してオートクレーブの圧力を0.7MPaに保つようにした。更に供給したTFEに対して、質量比で0.53倍に相当する量の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を連続的に供給して重合を継続した。

供給したTFEが522gになった時点で、オートクレーブの圧力を開放し、重合を停止した。その後室温まで冷却し、フルオロポリマー前駆体を約33質量%含有する、やや白濁した水性分散体2450gを得た。

上記水性分散体の一部をとり、硝酸で凝析させ、水洗し、乾燥した後、溶融NMRを測定したところ、フルオロポリマー前駆体中のフルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率は19モル%であった。

(2) 得られた水性分散体の1200gを、硝酸で凝析させ、水洗し、90℃で24時間乾燥し、更に120℃で12時間乾燥してフルオロポリマーの粉末400gを得た。

得られたフルオロポリマーの粉末を、水酸化カリウムの20質量%水溶液に浸漬し、95℃に24時間維持して $-\text{SO}_2\text{F}$ を加水分解した。この粉末を濾別し、純水で十分に洗浄した後、90℃で24時間乾燥して、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ を有する粉末を得た。この粉末を電気炉にて300℃で1時間加熱処理した。処理前後の粉末をKBrを用いてペレット化し、IR測定を行った。その結果、処理前の粉末には、 $1776\text{cm}^{-1}$ 付近及び $1807\text{cm}^{-1}$ 付近にカルボキシル基に由来するピークが観測されたが、加熱処理後の粉末には、当該ピークは観測されなかった。

[0053] [末端 $-\text{CF}_2\text{H}$ 型膜の作成]

簡易型製膜装置(井元製作所製)を用いて、上記水性分散体から得られたフルオロポリマーの粉末(乾燥後に加水分解処理していないもの)を270℃の温度下で溶融製膜して、厚み50  $\mu\text{m}$ の膜を作成した。

[0054] (3) 得られた膜を、水酸化カリウムの20質量%水溶液に浸漬し、95℃に24時間維持して $-\text{SO}_2\text{F}$ を加水分解した。続いて、純水を用いて、洗浄液が中性になるまで十分に洗浄して、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 型の膜を得た。

この膜の一部を十分に乾燥し、4枚分を重ねてIR測定を行った結果、主鎖末端のカルボキシル基に由来する吸収ピークが $1776\text{cm}^{-1}$ 付近、及び、 $1807\text{cm}^{-1}$ 付近に観測された。

[0055] [ポリマー鎖末端基の測定]

(4) 続いて、この膜をリン酸トリメチルと水の質量比1対1の混合溶液に5分間浸漬したのち、190℃の熱風循環式乾燥機に入れ、1時間、加熱処理を行った。

得られた膜の4枚分を重ねてIR測定を行った結果、カルボキシル基に由来するピークは測定されなかった。また、 $3010\text{cm}^{-1}$ 付近に $-\text{CF}_2\text{H}$ に由来するピークが観測された。

## [フェントン試薬による安定性試験]

上記(4)で得られた膜についてフェントン試薬による安定性試験を行った結果、フッ素イオン濃度は6ppmであった。

## [ポリマー鎖末端の変換率の測定]

(5) 上記(3)で得られた $-\text{SO}_3\text{Na}$ 型基を有する膜を、5gの水と共に、内容積 $50\text{cm}^3$ の耐圧容器に封入し、密封した後、 $125^\circ\text{C}$ の電気炉中で1時間加熱処理した。充分冷却した後サンプルを取り出し、 $110^\circ\text{C}$ で1時間乾燥した後、4枚重ねにしてIRを測定し、上記(4)と同様にしてカルボキシル基を定量した。同様に、加熱温度を $150^\circ\text{C}$ 、 $175^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ に変えてそれぞれ処理を行い、カルボキシル基を定量した。

加熱処理前のカルボキシル基量を定量したところ、 $10\text{mmol/kg}$ であった。

加熱処理温度とポリマー鎖末端の変換率の関係を表1に示す。

[0056] [表1]

加熱処理温度 / $^\circ\text{C}$	125	150	175	200	250
ポリマー鎖末端 変換率/ $\%$	0	4	20	100	100

[0057] [末端 $-\text{CF}_2\text{H}$ 型含フッ素ポリマー分散体の作成]

(6) 上記(1)で得られたフルオロポリマー前駆体の分散体 $100\text{ml}$ を純水を用いて5倍に希釈し、容積 $1000\text{ml}$ のビーカー中で攪拌し、温度を $55^\circ\text{C}$ にして、10質量%の水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながらpHを10以上に保持して、フルオロポリマー前駆体が有する $-\text{SO}_2\text{F}$ の加水分解を行った。約3時間後にpHの低下がみられなくなったが、加水分解を更に2時間継続し、停止した。この間、フルオロポリマーの析出は目視により確認されなかった。

[0058] (7) 上記(6)で得られた反応液を、Centriprep YM-10(アミコン社製)を用いて、遠心式限外濾過法により低分子物質の除去及びフルオロポリマーの精製濃縮を行った。得られたフルオロポリマーのディスパーションは、安定な $-\text{SO}_3\text{Na}$ を有するフルオロポリマーを35質量%含んでいた。

[0059] (8)  $100\text{cc}$ オートクレーブに上記(7)で得られたフルオロポリマーのディスパーション

30gと、リン酸トリメチル15gとを入れて密封し、150℃で2時間保持し、薄膜形成用フルオロポリマー分散体組成物を得た。

[0060] (9) 上記(8)で得られた、薄膜形成用フルオロポリマー分散体組成物をエバポレータに入れ、真空排気しながら3時間、80℃に加熱して、白色の固体を得た。これをコールドプレスして薄膜を作成し、IR測定を行ったところ、カルボキシル基に由来するピークは観測されなかった。

[0061] 比較例1

上記(3)で得られた膜を、フェントン試薬による安定性試験を行った結果、フッ素イオン濃度は22ppmであった。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明のフルオロポリマーは、固体高分子電解質型燃料電池等の安定性を要求される用途に特に好適に用いることができる。

## 請求の範囲

- [1] 酸・酸塩型基と、ポリマー鎖末端に $-\text{CF}_2\text{H}$ とを有するフルオロポリマーであって、前記酸・酸塩型基は、スルホン酸基、 $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/\text{L}}$ 、リン酸基、 $-\text{PO}_3(\text{NR}^7\text{R}^8\text{R}^9\text{R}^{10})_2$  及び／又は $-\text{PO}_3\text{M}^2_{2/\text{L}}$  (式中、 $\text{R}^1$ は、H又は $\text{M}^6_{1/\text{L}}$ を表し、 $\text{R}^2$ は、H、 $\text{M}^7_{1/\text{L}}$ 、アルキル基又はスルホニル含有基を表す。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$ は、同一若しくは異なって、H又は炭素数1〜4のアルキル基を表し、 $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$ 、 $\text{M}^6$ 及び $\text{M}^7$ は、同一若しくは異なって、L価の金属を表す。前記L価の金属は、長期周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族又は13族に属する金属である。)であることを特徴とするフルオロポリマー。
- [2] フルオロポリマーは、酸・酸塩型基と、ポリマー鎖末端に $-\text{CF}_2\text{COOX}$  (Xは、H、 $\text{NR}^1\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ 又は $\text{M}^4_{1/\text{L}}$ を表す。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 及び $\text{R}^{14}$ は、同一若しくは異なって、H又は炭素数1〜4のアルキル基を表す。 $\text{M}^4$ は、L価の金属を表す。前記L価の金属は、前記と同じ。)とを有するフルオロポリマー前駆体に前記 $-\text{CF}_2\text{COOX}$  (Xは、前記と同じ。)を $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換し得る加熱処理を行うことにより得られたものである請求項1記載のフルオロポリマー。
- [3] 酸・酸塩型基は、スルホン酸基、 $-\text{SO}_3\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 及び／又は $-\text{SO}_3\text{M}^1_{1/\text{L}}$  ( $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{M}^1$ は、前記と同じ。)であることを請求項1又は2記載のフルオロポリマー。
- [4] 酸・酸塩型基と、ポリマー鎖末端に $-\text{CF}_2\text{COOX}$  (Xは、H、 $\text{NR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ 又は $\text{M}^4_{1/\text{L}}$ を表す。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 及び $\text{R}^{14}$ は、同一若しくは異なって、H又は炭素数1〜4のアルキル基を表す。 $\text{M}^4$ は、L価の金属を表す。前記L価の金属は、長期周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族又は13族に属する金属である。)とを有するフルオロポリマー前駆体に加熱処理を行って前記 $-\text{CF}_2\text{COOX}$  (Xは、前記と同じ。)を $-\text{CF}_2\text{H}$ に変換することにより請求項1、2又は3記載のフルオロポリマーを製造するフルオロポリマー製造方法であって、  
前記フルオロポリマー前駆体は、下記一般式(I)  

$$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFY}^1-\text{O})_n-(\text{CFY}^2)_m-\text{SO}_2\text{Z} \quad (\text{I})$$
(式中、 $\text{Y}^1$ は、F、Cl又はパーフルオロアルキル基を表す。 $n$ は、0〜3の整数を表し、

$n$ 個の $Y^1$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $Y^2$ は、F又はClを表す。 $m$ は、1〜5の整数を表し、 $m$ 個の $Y^2$ は、同一であってもよいし異なってもよい。 $Z$ は、F、Cl、Br、I、 $-OM^{5}_{1/L}$ 又は $-ONR^{15}R^{16}R^{17}R^{18}$ を表す。 $M^5$ は、L価の金属を表す。前記L価の金属は、前記と同じ。 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ は、同一若しくは異なっており、H又は炭素数1〜4のアルキル基を表す。)で表されるパーハロビニルエーテル誘導体を重合して得られたものであり、

前記フルオロポリマー前駆体は、前記一般式(I)における $-SO_2Z$ が前記酸・酸塩型基でなく前記酸・酸塩型基に変換し得る基であるとき、前記重合後に前記 $-SO_2Z$ を前記酸・酸塩型基に変換する酸・酸塩型基変換処理を行ったものであり、

前記加熱処理は、前記フルオロポリマー前駆体を120〜400℃に加熱するものである

ことを特徴とするフルオロポリマー製造方法。

- [5] 加熱処理は、フルオロポリマー前駆体を水、又は、水と親和性がある有機溶媒の存在下に120〜200℃に加熱するものである請求項4記載のフルオロポリマー製造方法。
- [6] 水と親和性がある有機溶媒は、沸点が100℃を超え、300℃以下である有機液体である請求項5記載のフルオロポリマー製造方法。
- [7] フルオロポリマー前駆体は、パーハロビニルエーテル誘導体、及び、前記パーハロビニルエーテル誘導体と共重合可能なモノマーを重合して得られる2元以上の共重合体である請求項4、5又は6記載のフルオロポリマー製造方法。
- [8]  $Y^2$ は、Fであり、 $n$ は、0又は1であり、 $m$ は、2又は3である請求項4、5、6又は7記載のフルオロポリマー製造方法。
- [9] フルオロポリマー前駆体は、粉末、ディスパーション、溶液又は膜状成形物を構成するものである請求項4、5、6、7又は8記載のフルオロポリマー製造方法。
- [10] フルオロポリマー前駆体は、膜状成形物を構成するものである請求項9記載のフルオロポリマー製造方法。
- [11] 請求項1、2又は3記載のフルオロポリマーからなることを特徴とする電解質膜。

- [12] 請求項1、2又は3記載のフルオロポリマーと活性物質とからなることを特徴とする活性物質固定体。
- [13] 活性物質は、触媒である請求項12記載の活性物質固定体。
- [14] 触媒は、白金を含有する金属である請求項13記載の活性物質固定体。
- [15] 請求項13又は14記載の活性物質固定体を有することを特徴とする膜・電極接合体。
- [16] 請求項15記載の膜・電極接合体を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。
- [17] 請求項11記載の電解質膜を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/00, H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/00, H01M8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 46-23245 B1 (E.I. du pont de Nemours and Co.), 02 July, 1971 (02.07.71), Full text (Family: none)	1-3, 11, 17 4-10, 12-16
Y A	JP 37-3127 B1 (E.I. du pont de Nemours and Co.), 31 May, 1962 (31.05.62), Full text (Family: none)	1-3, 11, 17 4-10, 12-16
Y A	US 3085083 A (E.I. du pont de Nemours and Co.), 09 April, 1963 (09.04.63), Full text & GB 929970 A	1-3, 11, 17 4-10, 12-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
13 April, 2005 (13.04.05)

Date of mailing of the international search report  
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/018885

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-115425 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 July, 1982 (17.07.82), Claims; page 2, upper right column, line 13 to lower left column, line 10 (Family: none)	1-17
P,A	JP 2004-75979 A (Daikin Industries, Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims 1 to 19 (Family: none)	1-17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F8/00, H01M8/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F8/00, H01M8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 46-23245 B1 (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アント・カンパニー) 1971.07.02, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 11, 17 4-10, 12-16
Y A	JP 37-3127 B1 (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アント・カンパニー) 1962.05.31, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 11, 17 4-10, 12-16
Y A	US 3085083 A (E. I. du pont de Nemours and Company) 1963.04.09, 全文 & GB929970 A	1-3, 11, 17 4-10, 12-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.04.2005

国際調査報告の発送日

26.04.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉宗 亜弓

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3130

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 . 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 57-115425 A (旭硝子株式会社) 1982. 07. 17, 特許請求の範囲、第 2 頁右上欄第 13 行-左下欄第 10 行 (ファミリーなし)	1-17
P, A	JP 2004-75979 A (ダイキン工業株式会社) 2004. 03. 11, 請求項 1-19 (ファミリーなし)	1-17